ÜBER DEN

FARBSTOFF DES ORLEAN

(NEBST EINEM ANHANG).

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN BAYERISCHEN JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 1. MAI 1899

VON

KARL G. ZWICK, Ph. Ch.,

AUS COVINGTON, KY., U. S. A.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1899.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0144

MEINER LIEBEN MUTTER

UND

DEM ANDENKEN MEINES VATERS

IN

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Ludwig Medicus,

auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit im technologischen Institut der Universität Würzburg unternommen wurde, danke ich herzlichst auch an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung gewährte Unterstützung, und für seine herzliche Liebenswürdigkeit.

Zu den natürlich vorkommenden Farbstoffen, deren chemische Konstitution bis jetzt noch nicht aufgeklärt ist, gehört auch der Orlean.

Wenn der Versuch in die Konstitution des Farbstoffes einzudringen nicht in dem Mafse gelungen ist, wie es die darauf verwendete Mühe und Zeit erwarten liesse, so sind daran besonders zwei Thatsachen schuld. Erstens die Thatsache, dass der Orleanfarbstoff ein harzähnliche Substanz zu sein scheint. Das Gebiet der Harze aber ist bekanntlich noch terra incognita und der Orleanfarbstoff wegen der Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen in reinem Zustand nicht gerade geeignet zu bahnbrechender Erforschung des Gebietes. Die zweite Thatsache ist die, dass die mit dem Farbstoff vorgenommenen Reaktionen zum Teil eine mehrdeutige Erklärung zulassen, also trotz ihres Gelingens nicht entscheidend sind. Die Belege hiefür werden im nachfolgenden besonders aufgeführt werden.

Folgende Tabelle enthält chronologisch geordnet die Litteraturangaben, soweit sie sich auf die wissenschaftliche Untersuchung des Farbstoffes beziehen. Es finden sich nämlich auch zahlreiche Methoden beschrieben zum Nachweis des Orleans in verschiedenen Nahrungsmitteln wie z. B. Butter, Backwaren, Milch, Käse etc. Der Bearbeitung dieser Seite des Gegenstandes bin ich nicht näher getreten, umsomehr da genügend scharfe Reaktionen zum Nachweis des meist in betrügerischer Absicht zugesetzten Farbstoffs bekannt sind. Die Litteraturangaben hierüber sind sehr zahlreich. — Für uns wichtig sind:

1831. Chevreul: Leçons de la chimie appliquée à la teinture.
? Leblond: Ann. de chimie. XLVII.
? Boussingault: Ann. de chimie et de phys. II. 28, 440.
? John: Chem. Schriften II. 37; Zeitschr. f. Chemie 2, 73.
1844. Preisser; Annalen. Bd. 52, 382.
1849. Kerndt: Jahresbericht 1849, 457 (Auszug einer Dissertation de fructibus Asparagi et bixae orellanae).
1861. Bolley (durch Piccard): Polytechn. Journal. Bd. 162, 139 (Auszug).
1864. Bolley (durch Mylius): Chem. Centralblatt 1865, 400 (Auszug aus Journal für prakt. Chemie 1864. Bd. 93, 359).
1867. Stein, W.: Journal für prakt. Chemie. Bd. 102, 175.
1878. Etti, C.: Berichte XI, p. 864.
1884. Greshoff, M.: Haaxman's Tijdschrift voor Pharmacie Juni, 1884; im Auszug: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, Bd. III, 165; do.: in Jahresbericht, Fittica Bd. 84. II. p. 1459.

Durch die Güte des Herrn Prof. Dr. H. Wefers Bettink (in Utrecht) erhielt ich einen Separatabdruck von Greshoffs Arbeit im

holländischen Original zur zeitweiligen Benützung. Hierfür spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Bettink meinen Dank aus.

Ferner sind viele Berichte erschienen über die Bereitung des Farbstoffes in den verschiedenen Ländern seiner Herkunft. Letztere ist offenbar nicht sehr gleichartig betreffs Sorgfalt und Methode, und mag hierin auch ein Grund der Verschiedenheit der Resultate verschiedener Bearbeitungen des Gegenstandes liegen. Obgleich also nicht direkt hierhergehörig, wäre doch diese Seite des Gegenstandes zu berücksichtigen.

Wie mir übrigens die Firma Gehe & Co. in Dresden mitzuteilen die Güte hatte, sei jetzt nur noch der Orlean von Guadeloupe regulär im Handel erhältlich, er würde also wohl von gleichmässigerer Beschaffenheit sein in Zukunft.

Schliesslich wäre noch auf die pharmakognostischen i. e. botanischen Arbeiten über den Orlean hinzuweisen; besonders von C. Hartwich ist im Archiv der Pharmacie (1890 Bd. 228_{418}) eine Arbeit erschienen, in der er feststellt, dass der Sitz des Farbstoffs in einer besonderen Schichte (des Samens) sei, wie dies auch bei den meisten nicht pathogenen Harzen der Fall ist. Darauf näher einzugehen ist hier nicht der Ort; ich habe die Arbeit überhaupt nur angeführt, weil sie eine Bestätigung zu liefern scheint zu der Ansicht, dass der Orlean eine harzähnliche Substanz sei, und weil vom chemischen Standpunkt allein eine genaue Definition eines Harzes nicht möglich ist zur Zeit.

Beschreibung des Rohmaterials.

Das Rohmaterial für die Untersuchung: den „Orlean“ liefert die botanische Familie der Bixaceen und unter ihnen besonders: Bixa Orellana L., und Bixa Urucana Willdenow. Die zerquetschten, der Gährung überlassenen Früchte liefern durch ein Sieb getrieben die rote, teigige Masse des Handels. Der Orlean besitzt meist einen üblen Geruch infolge eines Zusatzes von Harn zur Feuchthaltung, Beförderung der Gährung und Feurigermachung der Farbe. Die ganze Masse ist je nach der Temperatur der Jahreszeit voll von toten oder lebendigen Fliegen, Würmern, Maden u. dgl. Im letzten Fall kriechen die Tiere, beim Trocknen durch die Hitze beunruhigt, lebhaft umher. In jeder Hinsicht ist die Verarbeitung eines derartigen Materials gerade keine angenehme Sache.

Der Orlean wird verwendet zum Färben von Wolle, Seide, Papier, Firniss und leider auch, wie oben schon angeführt, trotz seiner unappetitlichen Behandlung, zum Färben von Lebensmitteln.

Noch manche allgemein interessante Thatsachen (so z. B. den Ursprung des Namens: Orlean) kann ich leider innerhalb des Rahmens einer chemischen Arbeit nicht anführen oder auseinandersetzen.

Bericht über die Litteratur.

Auf die ersten Arbeiten über den Orlean näher einzugehen wäre zwecklos, da die Untersuchungen von Chevreul, Leblond, Bous-

singault und John wohl dem damaligen Stande der Wissenschaft entsprechend bahnbrechend und grundlegend waren, nach heutigen Anschauungen aber nur historisches Interesse haben. — Chevreul giebt an, dass im Orlean zwei verschiedene Pigmente, ein gelbes (in Wasser löslich) und ein rotes (in Wasser wenig löslich) vorkommen.

Auch Preissers Arbeit enthält eigentlich nur Namen für verschiedene von ihm gefundene Körper. Ich möchte ihn aber deshalb näher und ausführlicher citieren, weil ein späterer Bearbeiter (Etti) sich auf Preisser stützt bezüglich des Namens sowohl wie der Arbeitsmethode. Der Titel von Preissers Arbeit lautet: „Über den Ursprung und die Beschaffenheit der organischen Farbstoffe und besonders über die Einwirkung des Sauerstoffs auf dieselben.“ Er ist der Ansicht, dass meist jeder Farbstoff von einer farblosen Substanz herrühre, deren Veränderungen zur Erzeugung der mannigfaltigsten Farben Veranlassung geben. Das Verfahren, das er zur Darstellung dieser farblosen Stoffe anwendet, ist (am Orlean beschrieben) folgendes: Orlean wurde mit einer sehr schwachen Lösung, von kohlensaurem Natron behandelt. Die rotbraune Lösung mit Bleioxydhydrat gefällt, schied den ganzen Farbstoff als Lack ab. Dieser wurde mit H_2S zersetzt, das PbS abfiltriert. Im rasch eingedampften Filtrat zeigten sich an den Gefäfswänden kleine, weisse, nadelförmige Krystalle, die Preisser „Bixin“ nannte. Preisser giebt dann eine genaue Beschreibung des Bixins, aber keine Zusammensetzung an. Durch Oxydation allein kann er den roten Farbstoff nicht erhalten. Er ist dann der Ansicht, dass die schöne dunkelrote Farbe des Orleans von der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und des Ammoniaks herrühren müsse, welche das Bixin in eine neue Substanz, das „Bixeïn“ umwandeln. Er konnte dies nicht krystallinisch erhalten, es blieb stets ein dunkelrotes Pulver und färbte sich mit Schwefelsäure blau.

Der nächste Bearbeiter: Kerndt behandelt Orlean mit Wasser und erhält einen gelben Farbstoff „Orellin“, von welchem er es dahingestellt sein lässt, ob er sich nicht durch Luftberührung aus dem roten Farbstoff bildet. Der getrocknete Rückstand wird mit heissem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdampft, mit Äther ausgezogen und der Äther verdunstet. Durch Lösen des Rückstands der Ätherlösung in wenig Alkohol und Aussetzen der Lösung in starker Winterkälte setzen sich Unreinigkeiten ab. Die Alkohollösung wird mit Essigsäure gefällt und der weiche Niederschlag bei gelinder Wärme getrocknet; er bildet das „Bixin“: eine rote amorphe Masse, löslich in Weingeist und Äther. Die Analyse ergab: C 75,7; H 11,5; O 12,8; entsprechend der Formel $C_{24}H_{22}O_3$.

Bolley liess durch Piccard den Orlean zuerst mit Wasser, dann nach dem Trocknen mit Äther ausziehen. Die konzentrierte Ätherlösung setzte einen schmierigen braunen Körper ab, der getrocknet mit heisser Sodalösung aufgenommen eine beim Erkalten gelatinierende Flüssigkeit gab. Wurde diese in der Wärme mit Essigsäure versetzt, so schied sich ein rotbrauner Körper aus. Um das Natron zu ent-

fernen, wurde seine weingeistige Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag in Alkohol suspendiert mit H_2S zerlegt und die Lösung nach dem Filtrieren eingedampft. Es hinterblieb eine rotbraune, bei gewöhnlicher Temperatur harte, beim Erwärmen schmelzende Masse. Die Analyse ergab:

C 75,29; H 11,24; O 13,47.

Wurde die Masse wiederholt mit Weingeist gelöst, mit Bleizucker partiell gefällt und mit H_2S zersetzt, die Lösung schliesslich mit Tierkohle gekocht, so blieb beim Verdunsten der farblosen Lösung eine krystallinische starre fette Masse zurück, die bei etwas über 60° schmolz.

Bei der ersten Fällung mit Bleizuckerlösung blieb neben dem Niederschlag, der (wie eben beschrieben) weiter behandelt wurde eine stark gefärbte Lösung, in welcher Wasser eine braunrote bleihaltige Fällung bewirkt. Mit H_2S behandelt und in Weingeist gelöst, erhielt man mit Wasser und Essigsäure eine braune zähflüssige Masse, die ein Gemisch war. Die Tierkohle entfärbte die rote alkoholische Flüssigkeit ebenfalls und es schied sich nach dem Abdampfen des Weingeistes ein terpentinartiger zähflüssiger Körper ab, der russend verbrannte mit deutlichem Harzgeruch.

Mit dem Orlean, der an Wasser nichts mehr abgab, wurde eine Alkoholextraktion vorgenommen, die reineres Material ergab, als die Ätherausziehung.

Tabellarisch kurz skizziert war die Behandlung folgende:

Getrockneter Alkoholextrakt mit Äther in 2 Teile:

I. In Äther leicht löslicher Teil.

Verdampft + Alkohol + NaOH: getrocknet + Wasser + Äther

a) ätherlöslicher terpentinartiger Körper.

b) 1. Natronhaltige wässerige Lösung + HCl + Kochen mit Tierkohle: Filtrat verdampft, giebt weisse fettige Säure.

b) 2. Natronhaltige wässerige Lösung mit Essigsäure gefällt, mit Äther aufgenommen, giebt verdunstet: blutroten Körper; bei 100° starr, wahrscheinlich reiner Farbstoff.

II. In Äther schwer löslicher Teil.

Gab denselben roten Farbstoff. Piccard giebt dann weiter an, dass die Quantität des Farbstoffes gering sei und die eine Analyse der Bestätigung bedürfe. Der Farbstoff sei löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem, und in Äther; er sei leicht löslich in Benzol, alkalischen Flüssigkeiten und Seifelösung. Die alkalische Lösung wird von Ba $(C_2H_3O_2)_2$ nicht, von weingeistiger Pb $(C_2H_3O_2)_2$ Lösung rot gefällt.

Im Jahre 1864 liess Bolley die Bearbeitung des Orleans durch Mylius wieder aufnehmen. Orlean wurde solange mit Wasser behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit beinahe farblos war. Der getrocknete Rückstand mit Alkohol ausgezogen giebt nach dem Verdampfen einen in Äther schwer und einen leichter löslichen Körper. Der schwerlösliche Körper wiederholt mit Äther ausgezogen ist zinnoberrot, und

bleibt bei 100° fest und löst sich in Weingeist. Die Lösung wird mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt: der gut ausgewaschene Lack mit H_2S zersetzt; dem PbS der Farbstoff durch Alkohol entzogen und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag ergab: C 60,42 %; H 6,025 %; O 33,355 %. Der analysierte zinnoberrote Körper bleibt bei 145° unverändert. Verdünnte Säuren wirken nicht ein, nur HNO_3 färbt ihn gelb. Konzentrierte H_2SO_4 zerstört ihn und man erhält beim Verdünnen mit Wasser einen gelben, flockigen Körper, der starken Moschusgeruch zeigt.

W. Stein untersuchte ein Material, welches De Vry auf Java durch Zerrühren der frischen Früchte von Bixa Orellana mit alkalischem Wasser, Abseihen, Übersättigen mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen hergestellt hatte. Stein bezeichnet dies als ein den Orlean in reinster Form darstellendes Material.

Durch Auskochen mit Wasser wurde zuerst ein gelblich trübes, später ein klares Filtrat von gelber Farbe im durchfallenden Licht, von grüner im reflektierten, erhalten. Noch spätere Filtrate zeigten diesen Dichroismus. Der wässerige Auszug reagierte sauer, enthielt einen durch Kohle entfernbaren Bitterstoff und nach Entfernen desselben noch einen Körper, welcher alkalische Kupferlösung reduziert. Gerbstoff war nicht nachzuweisen, in der Asche reichlich Phosphorsäure. Der Abdampfungsrückstand wurde durch Schwefelsäure nur braun.

Zur Extraktion des Harzes wurde zuerst achtmal mit Petroleumäther ausgekocht, dann vorteilhafter mit Äther extrahiert. Das Harz betrug die Hälfte des gesammten Materials und das Doppelte des gereinigten Bixins.

Das Bixin ist in wässerigem Ätzkali oder Natron, in Amoniak und kohlensaurem Ammon, auch in kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Natron löslich. Man kann es deshalb nicht durch Kohlendioxyd aus alkalischer Lösung abscheiden.

Kochender Alkohol löst das Bixin reichlich (1 : 25,4); eine kochend gesättigte Lösung setzt aber beim Erkalten unmittelbar nur wenig ab.

Übrigens scheinen zwei Modifikationen zu existieren, von denen die eine leichter, die andere schwerer löslich ist. Ebenso scheint die Gegenwart des im roten Bixin vorhandenen Harzes dasselbe leichter löslich zu machen.

Neben zahlreichen qualitativen Reaktionen giebt Stein auch an, dass er sogar im sorgfältigst gereinigten Bixin noch 0,77 % Stickstoff gefunden habe. Durch Schmelzen mit überschüssigem Ätzkali und Übersättigen der gelösten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er einen vollkommen amorphen schwarzbraunen Körper, der Protokatechu-Säure nicht enthielt.

Von Schwefelsäure wird reines Bixin tiefblau, später grün oder braun gefärbt; rauchende Salpetersäure (1,42 spez. Gew.) färbt momentan wie Schwefelsäure, dann schnell grün, grüngelb, zuletzt hellgelb.

Übrigens verwandelt konzentrierte Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure das Bixin in Nitroverbindungen,

die mit Chlorkalklösung gekocht Chlorpikrin entwickeln. Trocken erhitzt verpufften sie; deutlichen Moschusgeruch zeigten sie, wenn ihre alkalische Lösung mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt wurde. — Fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure erzeugte Kleesäure.

Auf verschiedene Methoden gereinigtes Bixin wurde analysiert und enthielt C 68,655 %; H 6,870 %; O 24,475 %. Die Formel $C_{30} H_{18} O_8$ enthält C 68,641 %; H 6,864 %; O 24,495 %.

Seine Formel wurde bestätigt, durch die Analyse eines Chlorderivates: $C_{30} H_{18} Cl_2 O_{10}$. Stein nimmt hierbei an, es seien 2 HO in die Verbindung eingetreten, unter Austritt von 2 H.

Dieses Chlorderivat wird dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine möglichst schwach alkoholische Lösung von Bixin unter Kühlung. Es scheidet sich hierbei eine weissliche Trübung aus, die nach dem Trocknen im Vacuum ein lockeres gelb-braunes Pulver bildet. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und Äther mit blassgelber Farbe. Die alkoholische Lösung entwickelt mit Na OH gekocht einen zimmtähnlichen Geruch. Schwefelsäure oder Salpetersäure färbt es nicht blau, sondern braun. — Es bilden sich übrigens verschiedene Chlor-derivate.

Nascierender Wasserstoff (aus Zinkstaub) verändert das Bixin sowohl in saurer wie alkalischer Lösung: zuerst entsteht ein rein und lebhaft gelber Körper, in Wasser unlöslich, bei Luftabschluss gewaschen und in vacuo getrocknet eine bräunliche amorphe Masse bildend.

In alkalischer Lösung trat bei weiter fortgesetzter Einwirkung (5- bis 6stündiger) starke und beim endlichen Übersättigen mit $H_2 SO_4$ gänzliche Entfärbung ein. —

Der erstgenannte Reduktionskörper löst sich in Äther, in natronhaltigem Wasser, wird durch konzentrierte Schwefelsäure schwarzbraun und verbindet sich kaum mit Wollfasern. Die Analyse ergab: C 70,42; H 7,45; O 22,13 Prozente, entsprechend der Formel: $C_{30} H_{10} O_7$ oder $C_{60} H_{38} O_{17}$.

Der harzige Bestandteil des rohen Bixins besass die Farbe des letzteren, eine zähe, schmierige Konsistenz und einen veilchenähnlichen Geruch. Durch längeres Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr wurde er nicht entfärbt. Bei der Verseifung zeigte er ein von dem der Fette abweichendes Verhalten; Glycerin war in der Lauge nicht erkennbar. Er ist daher wohl zu den Harzen zu rechnen. Stein beschreibt dann noch ausführlich einige Versuche z. B. die Darstellung einer Baryum-Verbindung, doch gewähren diese auch keine Aufklärung betreffs der Konstitution des Körpers.

Der nächste Bearbeiter des Gegenstandes ist C. Etti. Er stützt sich bei der Darstellung des Farbstoffes auf die von Preisser angegebene Extraktions-Methode mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Etti fällte aber dann mit konzentrierter Salzsäure und erhielt so ein krystallinisches Produkt i. e. den reinen Farbstoff.

Da sich meine Versuche an die Ettische Arbeit anlehnen, so werde ich seine Methode später en detail geben.

Ausser dem krystallisierten Farbstoff erhielt Etti ein schwarzrotes Harz und amorphes Bixin. Das amorphe Bixin nimmt er an, entsteht durch Sauerstoffaufnahme an der Luft und belegt diese Ansicht mit einer Anzahl von selbst ausgeführten Verbrennungen und zwei früher durch Mylius und Stein vorgenommenen.

Eine ausführliche Besprechung der Ettischen Resultate werde ich bei dem Vergleich meiner Versuche mit den früheren Untersuchungen später geben. Wollte ich sie jetzt schon beschreiben, so müsste ich sie nachher des bequemeren Vergleiches halber wiederholen.

Greshoffs „Beitrag zur Kenntnis der Bixa-Farbstoffe" ist eine technologische (Bericht hierüber in J. der Nederl. Maatschappÿ ter bevoordering van Nÿverheid 1884 pag .113 et sequ.) und pharmakognostische Untersuchung von Samen der Bixa Orellana vom Congo. Der zweite Teil der Untersuchung ist auch hier zu berücksichtigen, da er sich hauptsächlich auf chemischem Gebiete bewegt.

Wie schon Stein früher, untersuchte auch Greshoff nicht den Orlean des Handels, sondern ein Material, das aus den Samen speziell für die Untersuchung dargestellt wurde nach einer Methode, die das Resultat seiner technologischen Arbeit ist und die er auch zur Bereitung des Handels-Orleans im grossen als zweckmässig empfiehlt, da sie ein Produkt liefert, welches, kolorimetrisch untersucht, etwa dreimal so stark ist als der gewöhnliche Orlean des Handels.

Nach dieser Methode werden die Früchte mit 2 $^0/_0$iger Sodalösung behandelt und mehrmals mit der gleichen Lösung abgespült. Der Farbstoff wird mit HCl gefällt und betrug bei 100 ^{0} getrocknet 9,5 $^0/_0$ des Samens.

Greshoff ist der Ansicht, dass die Art und Weise, nach welcher der Orlean an seinen Produktionsorten gewonnen wird, dazu führt, dass der Farbstoff sehr unrein in den Handel kommt und deshalb wenig geeignet zum Studium des Pigmentes der Samen. Die auseinandergehenden Eigenschaften der Farbstoffe, wie sie durch verschiedene Untersucher bekannt geworden sind, sind hieraus zu erklären. Das normale Vorkommen von Ammoniak-Salzen in der Handelsware kann die Reinigung des Farbstoffes gerade nicht erleichtern.

Im grossen und ganzen stimmen Greshoffs Resultate mit denen von Etti, dessen Methoden er meist auch benützte, überein. Doch berücksichtigt er auch die früheren Bearbeitungen, während Etti davon absieht, sondern sich begnügt sie anzuführen. Greshoff berichtet z. B. über das „Orlean-Gelb", welches neben dem „Orlean-Rot" in den Handbüchern etc. aufgeführt wird und mit ihm zusammen die Nuance des Orlean bedingen soll. Etti schweigt über diesen Farbstoff, der sich vom Bixin durch Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Kerndt, von dem die Bereitung und Benennung des Orlean-Gelbs = „Orellin" herrührt, giebt die mögliche Entstehung durch die langsame Oxydation des roten Farbstoffes an. Bolley-Piccard sprechen die Vermutung aus, dass Kerndts Orellin nur Bixin sei, dass durch die Anwesenheit von Salzen im Orlean in Lösung gebracht worden sei.

Greshoff kommt zu dem Resultate, das „Orellin“ sei ein Gemenge von wechselnder Zusammensetzung, bestehend aus Bixin, Harz und Pflanzenschleim. — Ausser dem Bixin untersuchte Greshoff auch die harzigen Bestandteile des Orlean. Er sagt aber bei der Untersuchung über die Eigenschaften der Bixafarbstoffe musste zuerst die Identität dieser Präparate mit denen von Etti festgestellt werden. Nachdem dies genügend geschehen war, konnte er wegen geringer Menge des Rohmaterials die Untersuchung kaum ausdehnen. — Seine Ansicht ist die, dass die Bixafarbstoffe im allgemeinen in ihren Eigenschaften mit den Harzen übereinstimmen.

Schliesslich möchte ich noch eine Arbeit von Wm. Lawson (Pharmaceut. Journal and Transactions 1886) citieren. (Auf meine Anfrage war mein Freund, Herr Dr. W. B. Davidson (jetzt am University College in Liverpool) so freundlich, mir dieselbe zu verschaffen, wofür ich ihm auch hier danke.) Im Verlauf seiner ziemlich ausführlichen Untersuchung zur Aufstellung einer bequemen und exakten Methode der Wertbestimmung des Handelsartikels findet Lawson nämlich, dass der Ausdruck oder die Bezeichnung „Fabrikation“ in diesem Artikel eigentlich synonym sei mit „Verfälschung“. Als Beleg führt er 10 Analysen von Handelsware an; hierbei fand er einen Wassergehalt von etwa 16 bis 70 %; einen Harzgehalt von 1 bis 12 %; einen Gehalt an Extraktivstoffen von 19 bis 60 %, und schliesslich 2 bis 52 % Asche. Lawson fand auch in einer Reihe von Proben Curcuma; bei späteren Untersuchungen wäre hierauf Rücksicht zu nehmen, damit nicht das von Greshoff negierte Orellin wieder als ein Bestandteil des Orlean aufgefunden wird, obgleich es möglicherweise nur die mehr oder minder starke Verfälschung mit Curcuma sein kann, welche eine Gelbfärbung veranlasst.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen gewähren eigentlich gar keinen Einblick in die Konstitution des Orlean-Farbstoffes.

Meine Bestrebung musste es also sein, hier etwas Aufklärung zu schaffen. Vor allem war dazu eine grössere Menge des reinen Farbstoffes nötig und versprach hier die Ettische Methode der Darstellung den besten Erfolg, so dass man hätte erwarten dürfen, sofort an die eigentliche Untersuchung herantreten zu können.

Darstellung von Bixin.

Etti beschreibt l. c. seine Methode wie folgt; 1,5 Kilo des käuflichen, von Blättern gereinigten Orlean werden in einem geräumigen Gefäfs mit 2,5 Kilo 80prozentigem Weingeist, dem ungefähr 150 Gr. calcinierte Soda zugefügt wurden, im Wasserbade bei beiläufig 80° C. digeriert. Es tritt hierbei Kohlensäure-Entwickelung ein und der anfänglich rot gefärbte Inhalt des Gefässes verwandelt sich in einen gleichartigen, braungefärbten Brei, während die Farbstoffe sich in Lösung befinden. Man filtriert schnell noch warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Pressplatten und zieht ihn hierauf neuerdings mit 1,5 Kilo 60prozentigem Weingeist in der Wärme aus. Die

Filtrate der ersten und zweiten Extraktion werden vereint und mit der Hälfte ihres Volumens Wasser versetzt, wodurch ein Teil der Natrium-Verbindung nach dem Erkalten sich ausscheidet, während die vollständige Fällung derselben auf Zusatz der nötigen Menge einer konzentrierten Sodalösung erfolgt.

Nach mehrtägigem Stehen sammelt man den Niederschlag, welcher krystallinisch ist, auf einem Tuche, und befreit ihn durch starkes Pressen von der anhängenden Mutterlauge, deren weitere Verarbeitung ich weiter unten beschreiben will. Ersterer wird zur Reinigung umkrystallisiert und zu diesem Zwecke partieweise in einem Überschusse von 60prozentigem Weingeiste im Wasserbade bei 70—80° C. gelöst, rasch filtriert, das Filtrat wieder, wie oben angegeben, zum vollständigen Ausfällen des Niederschlages nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung vermischt. Das Ausgeschiedene wird nach einigen Tagen auf einem Tuch gesammelt und abgepresst, dann gleich mit verdünntem Weingeist zu einem dicken Brei angerieben und mit ziemlich konzentrierter reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Das neu ausgeschiedene Bixin wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen, gepresst und schliesslich bei 100° getrocknet.

Nach Etti ist das nach obiger Angabe dargestellte Bixin krystallinisch, nach dem Trocknen von dunkelroter Farbe, hat einen Stich ins Violette und zeigt Metallglanz. Es erscheint in mikroskopischen, länglich viereckigen Blättchen, schmilzt bei 175—176° C. und verkohlt in höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird elektrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Äther, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Das reine Bixin wird selbst bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht verändert. Bei 120° C. getrocknet liefert es bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{28} H_{34} O_5$ führen.

	Gefunden			Berechnet
C	74,78	74,50	74,65	74,67
H	7,52	7,75	7,71	7,55

Wie schon oben bemerkt, schien es keine Schwierigkeit zu bieten, nach diesen Angaben ein krystallinisches Ausgangsmaterial für die Untersuchung gewinnen zu können. Leider wurden meine Erwartungen hierbei nicht erfüllt.

Ich stellte, genau nach Ettis Angaben arbeitend, einen alkoholischen Auszug unter Zusatz von calcinierter Soda her. Dieser sollte nun nach dem Erkalten die Natriumverbindung teilweise ausscheiden, sowie nach Zusatz der nötigen Menge konzentrierter Soda-Lösung vollständig gefällt werden. — Zuerst schied sich nun bei meinen Versuchen ein schmieriges Produkt ab, das nichts weniger als krystallinisch war. Der Ausdruck „nötige Menge“ ist nicht gerade ein exakter Begriff. Ich versuchte es daher mit wechselnden Quantitäten. Diese genau anzugeben ist zwecklos; die Sache liegt etwa so. Setzt man eine mäfsige Menge Sodalösung zu, so erfolgt keinerlei Ausscheidung: setzt

man mehr zu, so scheiden sich nach einigem Stehen schöne Krystall-Gebilde und Massen ab, die mich anfangs sehr erfreuten, da ich annehmen durfte, dass sie die erwarteten Krystalle des Bixin-Natriums seien. Doch bestanden sie nur aus kohlensaurem Natron, das durch die anhängende rote Lösung hübsch rot gefärbt war und in wässrigem Alkohol weniger löslich ist, als in Wasser allein. — Fügt man schliesslich sehr viel der koncentrierten Sodalösung zu dem Auszug, so erfolgt eine Trennung in zwei Schichten: eine obere alkoholische Bixin-Lösung, eine untere helle dickflüssige Sodalösung.

Ich machte eine Reihe von Versuchen, indem ich bald wenig, bald viel Material nahm, einmal wenig, dann mehr Alkohol anwendete u. s. w., u. s. w., — bei allen Versuchen gelang es mir nicht, eine krystallinische Bixin-Natrium-Verbindung aus dem Rohmaterial zu erhalten.

Zersetzte ich dann, um das reine Bixin zu bekommen, die Auszüge mit Salzsäure, so schied sich hierbei natürlich das Bixin ab, doch war es nicht krystallinisch. Verwandelte ich das einmal ausgefällte Bixin mittels Sodalösung wieder in die Natriumverbindung, so liess sich auch dann dieselbe nicht krystallinisch erhalten. Das wiederum mit Salzsäure ausgefällte Bixin war ebenfalls amorph wie vorher.

Nachdem ich alle möglichen Variationen der Methode von Etti an meinem Rohmaterial probiert hatte, so war noch die Möglichkeit vorhanden, dass mit anderem Rohmaterial oder aus irgend einem mir nicht bekannten Grunde ein Erfolg zu erzielen war. Ich erkundigte mich deshalb bei verschiedenen Fabrikanten über die Eigenschaften des in ihren Preislisten verzeichneten Bixins und bezog auch einige Posten ihrer Produkte. Keines davon entsprach den Angaben von Etti.

So war ich denn genötigt, eine eigene Methode zur Darstellung eines reinen Untersuchungsmaterials auszuarbeiten. — Ohne auf die vielen Versuche, welche mich nach längerer Zeit zu einem befriedigenden und ziemlich sicheren Verfahren führten, näher einzugehen, will ich sofort dieses Verfahren beschreiben, über welches eine vorläufige Notiz in den B. XXX. Heft 14 Nr. 355 erschienen ist.

Der Orlean wird auf dem Wasserbade unter gelegentlicher Zerschneidung der Brocken gut getrocknet. Ist er trocken, so wird er gemahlen, dann während einiger Stunden nochmals getrocknet und hierauf zu feinem Pulver vermahlen. Das Pulver wird, mit Chloroform schwach angefeuchtet, in einen Extraktionsapparat gebracht und am Rückflusskühler (in etwa 24 Stunden) vollständig ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert, das zurückbleibende Extrakt auf dem Wasserbade möglichst gut getrocknet (ganz trocken wird es wegen Fettgehaltes kaum), zerrieben und mit niedrigsiedendem Ligroïn in einem Soxhlet so lange (etwa 4—6 Stunden) ausgezogen, bis das Ligroïn nur noch blassgelb abläuft.

Von dem Ligroïn wird der ungelöst bleibende Rückstand durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit und dann solange im Soxhlet mit Chloroform extrahiert, bis das Extraktionsmittel farblos abläuft. (Der krystallisierende Bestandteil wird der Hauptsache nach zuletzt

gelöst!) Die so aus dem Chloroform erhaltenen Krystalle werden nach dem Erkalten abfiltriert, zuerst an der Luft und, wenn ganz lufttrocken, noch auf dem Wasserbade gut getrocknet. — Trocknet man die feuchten Krystalle sofort auf dem Wasserbade so verlaufen sie, und sind sie nicht ganz frei von Chloroform, so löst das Ligroïn dieselben. — Die Krystalle werden wieder im Soxhlet mit Ligroïn gewaschen und vom Ligroïn durch Trocknen auf dem Wasserbade befreit. Die trockenen Krystalle werden im Soxhlet, wie vorher, in Chloroform gelöst und nach je eintägiger Extraktion abfiltriert. (Ist die Krystallanreicherung zu weitgehend, so werden die Krystalle durch anhaftende Mutterlauge zu sehr verschmiert und brennen auch leicht an.) Die Krystalle werden schliesslich mit wenig Chloroform gewaschen, abgesaugt, an der Luft und dann auf dem Wasserbade getrocknet.

Im allgemeinen zeigen diese Krystalle das von Etti beschriebene Aussehen, doch sind sie schon makroskopisch als Krystalle erkennbar. Unter Umständen sind sie allerdings sehr klein, besonders wenn eine konzentrierte Lösung durch rasches Abkühlen zum Krystallisieren gebracht wird. Eine Verbrennung zeigte aber, dass die mikrokrystallinen Krystallnadeln die gleiche Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt besitzen, wie die grösseren Krystalle. Die Krystalle sind bronceglänzend von violettroter Farbe. Dieselben lassen sich auch aus Essigäther oder Eisessig erhalten, beim allmählichen Abkühlen gesättigter Lösungen. — Die Verbrennung ergab folgende Zahlen mit bei 120° C. (i. e. Toluolbade) getrocknetem Bixin:

Grosskrystallinische Substanz	74,61 74,85	Durchschnitt 74,73 % Kohlenstoff
	8,25 7,63	Durchschnitt 7,94 % Wasserstoff
Kleinkrystallinische Substanz	74,79 74,61	Durchschnitt 74,70 % Kohlenstoff
	7,75 7,62	Durchschnitt 7,69 % Wasserstoff.

Nimmt man wiederum den Durchschnitt aus obigen Resultaten, so erhält man:

C 74,715; H 7,81; O 17,475 %.

Die Schmelzpunktsbestimmung der gross- und der kleinkrystallinischen Substanz ergaben übereinstimmend die gleiche Zahl 187,5° C., mit einem Normalthermometer verglichen zeigte dieses bei 187,5° eine Temperatur von 189,0° C. Dies ist 13—14° höher, als der von Etti angegebene Schmelzpunkt. Bekanntlich drücken aber schon minimale Verunreinigungen den Schmelzpunkt bedeutend herunter, und wird die Bestimmung ausserdem sehr beeinflusst durch die Art (schnell oder langsam) der Erhitzung und die Enge des die Substanz enthaltenden Kapillarröhrchens. Sonst wäre es auffallend, dass zwei Körper von offenbar gleicher Zusammensetzung wie der nebenstehende Vergleich der

Verbrennungsresultate zeigt, so starke Divergenz ihrer Schmelzpunkte besitzen sollten.

Nach Etti: C 74,64 % H 7,66 %
Meine Verbrennung: C 74,715 % H 7,81 %.

Das von mir nach Ettis Methode dargestellte Bixin ergab wesentlich andere Analysenresultate bei der Verbrennung, wie folgende Zahlen zeigen:

I.	II.
C 69,88 %	C 70,01 %
H 8,58 %	H 8,76 %.

Eine Probe, die von einem ersten Fabrikanten bezogen wurde, enthielt:

C 62,85 % H 7,31 %.

Eine andere vom gleichen Fabrikanten als krystallinisch bezeichnet, die aber durchaus keine Krystalle erkennen liefs, ergab:

C 65,40 % H 7,89 %.

Warum es nicht gelingen wollte, reines Bixin nach Ettis Angaben darzustellen, dies zu erklären, ist nicht leicht. Vielleicht liegt es an der grossen Verschiedenheit des Ausgangsmaterials; diese Verschiedenheit wird durch die oben citierte Arbeit Lawsons sehr augenfällig.

Untersuchung des Bixins.

Nach der Zeisselschen Methode wurde eine Bestimmung der Alkoxyl (-Methoxyl etc.) Gruppen vorgenommen. Es wurde hierbei die Benedict und Grüssnersche Modifikation des Apparates benützt. Ch. Zeitg. XIII, 872 (Über Siedekölbchen vide Anhang).

Nachdem ein blinder Versuch die Abwesenheit von störenden Verbindungen in der Jodwasserstoffsäure ergeben hatte, wurde noch ein Versuch mit Essigsäureanhydridzusatz gemacht, da ein solcher bei verharzenden Substanzen nach Herzigs Erfahrungen vorteilhaft ist (M. 9. 544). Auch hierbei trat keine Veränderung des vorgelegten Silbernitrates ein. Bixin gab folgende Resultate:

1. 0,2235 g Bixin gab 0,1153 AgJ,
2. 0,4527 g „ „ 0,2251 „ „
3. 0,2213 g „ „ 0,1207 „ „

Aus diesen Zahlen berechnet sich (nach dem Ansatz 100 Gewichtsteile Jodsilber: 13,2 Teilen CH_3O = gewogenes Jodsilber: x) der Prozentgehalt an CH_3O in 1.) 6,81 %, in 2.) 6,56 % in 3.) 7,19 %, im Durchschnitt 6,85 % CH_3O.

Das Molekulargewicht des Bixins zu 450 (= $C_{28}H_{34}O_5$) angenommen ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_{28}H_{34}O_5 : CH_3O =$$
$$450 : 31 = 100 : x$$
$$x = 6{,}88\ \%\ CH_3O.$$

Dies steht mit dem experimentell gefundenen Gehalt in guter Übereinstimmung.

Es war nun zu entscheiden, ob thatsächlich die Methoxyl- und nicht eine homologe Gruppe (etwa Äthoxylgruppe) mit der Zeisselschen Methode abgespalten worden war. Hierzu wurde die Beckmannsche Methode der Einwirkung von Phenylisocyanat benützt. (Ann. 292, 9 und 13). Beckmann beschreibt sein Verfahren etwa folgendermassen: Erhitzt man mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destilliert das Reaktionsprodukt (bei dessen Lösung in Äther etwas Diphenylharnstoff zurückblieb) im Wasserdampfstrom, so geht ein Öl über, welches zu einem bei 47° schmelzenden Körper (Methylphenylurethan) erstarrt. Derselbe ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther, lässt sich aus einem Gemisch von Äther und Petroläther in schönen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt des Äthylphenylurethans liegt bei 50°.

Nach diesen Angaben wurden zwei Versuche gemacht, das Bixin löste sich im Phenylisocyanat mit, bei durchscheinendem Licht, roter, bei auffallendem, grüner Farbe. Beim Öffnen der Röhre war ein ziemlicher Druck vorhanden und das Reaktionsprodukt war zu einer dunklen Masse erstarrt. Das Rohr wurde zerschlagen und sein Inhalt wiederholt mit Äther ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert.

Das ölige Tropfen enthaltende Destillat wurde öfters mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung schied beim Verdunsten prismat. Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Übertreiben mit Dampf und nochmaliger Krystallisation zu 45,2° gefunden wurde. Zu einer Verbrennung reichten die Substanzmengen nicht. — Der gefundene Schmelzpunkt stimmt trotz wiederholter Reinigung nicht ganz auf den von Beckmann angegebenen. Aber der Schmelzpunkt des Äthylesters der Phenylcarbaminsäure ($NH\,C_6\,H_5\,COOH$) ist ziemlich höher, nämlich nach Beckmann bei 50°, nach Beilstein gar bei 51,5—52°, also ist der gefundene Ester wohl als Methylester und die nach Zeissel bestimmte Alkyloxylgruppe als Methoxyl anzusprechen. (Im Anhang einige Notizen über Harnstoffverbindungen, die bei der eben beschriebenen Reaktion beobachtet wurden.)

Über den nach Abspaltung der Methoxylgruppe verbleibenden Rückstand berichtet Beckmann nichts. Das Phenylisocyanat wird aber auch zur Bestimmung der Hydroxylgruppe verwendet und verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$ROH + CONC_6\,H_5 = ROCONHC_6\,H_5.$$

Die Manipulationen sind ganz ähnlich denen bei der Alkyloxylgruppenbestimmung. — Der Rückstand wurde einige Tage lang mit Äther im Soxhlet ausgezogen, bis der Äther nichts mehr löste. Alsdann wurde er getrocknet mit Chloroform gelöst und die Lösung spontaner Verdampfung ausgesetzt. Es blieb ein dunkelbrauner, glänzender Rückstand; der Körper ist gleichmässig und schmilzt bei 178°. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure giebt er

keine Färbung, ist also vom Bixin beträchtlich verschieden. Eine Stickstoffbestimmung (doppelt ausgeführt) ergab 4,92 %. Kohlenstoff wurde gefunden 69,80 % und Wasserstoff 6,03 %. Diese Resultate stimmen nicht auf die oben angegebene Gleichung, überhaupt auf keine Formel, welche der des Bixins nahe kommt, so dass ein tiefer Eingriff in das Molekül stattgefunden zu haben scheint.

Im Anschluss hieran sei bemerkt, dass die Bestimmung der Hydroxylgruppen auch mit andern Methoden negative Resultate ergab. Es wurden versucht: Acetylierung mit Eisessig, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid mit Zusatz von essigsaurem Natron und ohne diesen Zusatz; ferner verschiedene Benzoylierungsverfahren, z. B. mit Benzoylchlorid allein, dann nach Schotten-Baumann, ausserdem nach der angeblich sehr sicher wirkenden Methode von Goldschmiedt und Hemmelmayr (M 15,327). Hierbei wird der zu untersuchende Körper mit Benzoësäureanhydrid und benzoësaurem Natron im Ölbad erhitzt und nach einigen Stunden mit Natronlauge behandelt. Das Benzoylderivat bleibt zurück und wird mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt. Das von mir erhaltene Produkt enthielt: C 71,42 % H 8,54 %. Diese Zusammensetzung entspricht etwa der Formel $C_{26} H_{38} O_4$ oder $C_{27} H_{38} O_5$, keineswegs aber einem Benzoylderivat. Gemäfs diesen Resultaten ist der Schluss wohl berechtigt, dass das Bixin Hydroxylgruppen nicht enthält, wenigstens gelang es nicht solche nachzuweisen.

Um einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen, wurden ferner Reduktionsversuche nach verschiedenen Methoden unternommen.

Wird Bixin mit metallischem Natrium in gewöhnlichem Äther am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich eine Verbindung des Bixins mit dem durch die Wasserzersetzung entstandenen NaOH. Die Verbindung ist in Äther unlöslich und bleibt beim Filtrieren zurück, während der Äther farblos abläuft. —

Lässt man Natrium und Bixin in wasserfreiem Äther zusammentreten, so erfolgt auch bei längerem Erhitzen am Rückflusskühler gar keine Einwirkung.

Erhitzt man Bixin mit Zinkstaub unter Durchleiten von Wasserstoff in einer Verbrennungsröhre, so geht ein dickes Öl über und brennbare Gase entweichen. Der Geruch des Destillates erinnert an Naphtalin. Es löst sich in Chlorform oder Äther; die Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz; sie wird nach einigem Stehen an der Luft dunkel. Leitet man das Gas in Brom, so wird dieses entfärbt: es sind allem Anscheine nach ungesättigte Kohlenwasserstoffe in dem Gase enthalten. Das entfärbte Brom, genauer die beim Entfärben sich bildende Verbindung riecht wie Äthylenbromid $C_2 H_4 Br_2$. Da sich aber beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch stark erhitzte Röhren allerlei Verbindungen bilden, so lässt sich aus den entstandenen Produkten, die ausserdem nur in geringen Mengen entstehen, kein Rückschluss ziehen auf die Konstitution der ursprünglichen Substanz. — Die kleine

Quantität des gebildeten flüssigen Destillates verhinderte auch eine Trennung in ihre chemischen Individuen. Etti, der denselben Versuch machte, fand einen Kohlenwasserstoff $C_8 H_{10}$, aus dem er durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Isophtalsäure erhielt; danach war der Kohlenwasserstoff Metaxylol. Aus einem Kohlenwasserstoff $C_9 H_{12}$ stellte er gleichfalls Isophtalsäure her und erkannte er daraus den Kohlenwasserstoff als Metaäthyltoluol. Schliesslich erhielt er einen Kohlenwasserstoff, der wahrscheinlich die Formel $C_{14} H_{14}$ besitze. Auch ihm fehlte zur weiteren Untersuchung das Material.

Etti reduzierte auch in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam, fällte durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und nahm das ausgeschiedene Harz mit Äther auf. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein farbloser Lack, der nicht krystallisieren wollte. Eine Analyse gab Zahlen, die auf die Formel $C_{28} H_{40} O_7$ passten. Dementsprechend hätte das Bixin Wasserstoff addiert und unter dem Einfluss des Alkali Wasser aufgenommen. Das Reduktionsprodukt gab mit Na, Ca und Ba amorphe Verbindungen. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf Bixin entstehen auch Reduktionsprodukte, hauptsächlich ein gelbes Harz von der Formel $C_{28} H_{40} O_4$, von dem Etti annimmt, es sei entstanden nach der Gleichung.

$$C_{28} H_{31} O_5 + 4 H_2 = C_{28} H_{40} O_4 + H_2 O.$$

So unbefriedigend alle diese Resultate waren, so machte ich noch verschiedene Versuche, um durch Reduktion in saurer Lösung zu einem Körper zu gelangen, von dem man auf die Konstitution des Bixins schliessen konnte. Hierbei erhielt ich verschiedene neue Produkte, doch keines, das einen bedeutenden Einblick gewährt. —

Die Reduktion wurde mit Zink und Eisessig vorgenommen; sie dauerte drei bis vier Tage. In dieser Zeit war die Lösung von rot in gelb übergegangen. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert wurde und nochmals mit Zink und Eisessig behandelt wurde, bis die Färbung nicht mehr lichter wurde. Die Lösung wurde in Wasser gegossen, der gebildete Niederschlag abfiltriert und, um sicher alles Zink zu entfernen, wieder in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt.

Der abfiltrierte Niederschlag wurde auf saure Reaktion ausgewaschen; namentlich in feuchtem Zustand riecht er schwach veilchenartig oder nach Himbeeren. (Die Blüte von der Stammpflanze des Orlean soll auch einen Veilchengeruch besitzen.) Um zu sehen, ob der Niederschlag eine einheitliche Substanz sei, wurde er zuerst mit Äther extrahiert, bis dieser nichts mehr löste, dann ebenso mit Chloroform. Es blieb dann ein Körper, der nur in Eisessig sich löste und dieser bildete den grössten Teil des ursprünglichen Niederschlages.

Der äther-lösliche Teil bildete ein weiches Harz; er enthält 74,86 % Kohlenstoff und 9,27 % Wasserstoff. Dies entspricht etwa der Formel $C_{28} H_{42} O_4$.

Der chloroform-lösliche Teil ist ein fester Körper und scheint der

Träger des schwachen Veilchengeruches zu sein. Beim Trocknen d. h. beim Erwärmen riecht er stärker, scheint also flüchtige Bestandteile zu enthalten. Seiner Zusammensetzung nach (71,33 % Kohlenstoff und 7,63 % Wasserstoff) würde er einem Körper entsprechen, der auf ein Bixin zwei Acetyl-Gruppen enthält und 71,91 % Kohlenstoff und 7,12 % Wasserstoff entspricht. Die nicht sehr gute Übereinstimmung im C- und H-Gehalt könnte durch eine Zersetzung beim Trocknen erklärt werden. Nicht dagegen ist zu erklären, warum ein Acetyl-Derivat den Acetylrest nicht abspaltet. Bei so grossem Molekül nur aus der Verbrennung einen Schluss auf eingetretene Acetylgruppen zu ziehen, scheint nicht angezeigt.

Der in Eisessig lösliche Anteil ist gleichfalls fest; er enthält mehr Sauerstoff als das ursprüngliche Bixin, was vielleicht durch einen Spaltungsvorgang zu erklären ist. Die Verbrennung ergab C 68,73 %, H 7,05 %, entsprechend etwa der Formel $C_{26} H_{32} O_7$.

Weiterhin wurden mit grösseren Mengen Bixins Oxydationen vorgenommen. —

Etti berichtet, dass übermangansaures Kalium das Bixin sehr heftig angreife und das entstehende Produkt hauptsächlich aus Oxalsäure bestehe.

Er giebt hierbei aber gar kein Verfahren an und ich hoffte, dass bei sehr gelinder Einwirkung von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte das Resultat ein anderes sein würde. Zu der Bixinlösung in überschüssigem Alkali setzte ich die Kaliumpermanganatlösung ganz allmählich zu, mit jedem neuen Zusatz wartete ich, bis die rosa Färbung verschwunden war. Im ganzen dauerte der Versuch etwa drei Monate und schliesslich war das Endresultat doch Oxalsäure. In geringer Menge entstand noch ein harziges Produkt, dessen Zusammensetzung etwa $C_{22} H_{36} O_9$ war, mit einem C-Gehalt von 60,58 % und einen H-Gehalt von 7,81 %.

Mit saurem chromsaurem Kali oxydierte ich das Bixin in Eisessig bei 85°. Das Oxydationsprodukt wurde mit Wasser gefällt und abfiltriert. Der getrocknete Rückstand war bräunlich gelb und trotz seines gleichmässigen Aussehens doch nicht einheitlich, sondern liess sich durch Lösungsmittel trennen. Schematisch seien die Resultate hiermit kurz aufgeführt.

Lösungsmittel	Consistenz	Verbrennungsresultate in Prozenten	Annähernde Formel
Chloroform	Harz (weich)	C 73,99 H 9,47	$C_{28} H_{42} O$
Eisessig	Harz (fest)	C 64,22 H 6,91	$C_{24} H_{30} O_8$
unlöslich	Fester Körper	C 61,97 H 6,40	$C_{23} H_{30} O_9$

Ein Verschmelzen des Bixins scheint noch keinem Untersucher gelungen zu sein. Stein erhielt, wie oben berichtet, einen vollkommen amorphen schwarzbraunen Körper; auch Etti bekam eine schwarzbraune, schwammige Masse, die auf der Oberfläche des

geschmolzenen Ätzkali schwimmend, zuletzt verkohlte. Mein eigener Versuch verlief ebenso; aus der angesäuerten Schmelze war mit Äther nichts auszuziehen.

Analog der Methode, vermöge welcher man die Benzolkohlenwasserstoffe durch Abspaltung des Carboxyls aus ihren Carbonsäuren erhält, versuchte ich durch Destillation mit Ätzkalk aus dem Bixin die ihm zu Grunde liegenden Verbindungen zu gewinnen. Zu dem Zwecke wurden $3^1/_2$ Kilo gewaschener und getrockneter Orlean (entsprechend 14 Kilo feuchtem) mit 7 Kilo Kalkpulver innigst vermischt. Je 300 g der Mischung wurden auf einmal der Destillation unterworfen, im ganzen also 35 Destillationen gemacht. Um die sich entwickelnden Dämpfe rasch aus der Retorte zu ziehen und dadurch eine zersetzende Überhitzung nach Kräften zu vermeiden, wurde die Vorlage (eine Saugflasche) mit einer Saugpumpe verbunden. Zwischen Vorlage und Pumpe wurde eine Woulffsche Flasche eingeschaltet, welche etwas Wasser enthielt, um mitgerissene Teilchen noch zurückzuhalten.

Beim Anfang der Destillation wurde schwach, später stark gesaugt. Durch das Saugen wurde, wie durch Versuche konstatiert wurde, die Ausbeute um etwa $10\,^0/_0$ gesteigert. Im Scheidetrichter wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und alsdann durch Fraktionieren eine Zerlegung in einheitliche Körper versucht. Bei den niedersiedenden Fraktionen wurde ein Linnemannscher Drahtnetz-Aufsatz, und dann ein Wurtzscher 2-Kugel-Aufsatz benutzt. Zuletzt wurde direkt aus dem Kolben destilliert. Ganz einheitlich siedende Fraktionen waren überhaupt nicht erhältlich, und die Fraktionen wurden schliesslich so klein, dass sie nicht mehr zu teilen waren. Der Siedepunkt der niedrigst siedenden Fraktion lag bei 38^0, der höchsten bei etwa 370^0; dazwischen waren 14 Portionen. Im Kolben blieb noch ein schwarzer theeriger Körper. In der bei 38—40^0 übergehenden Fraktion gab alkoholische Silbernitratlösung einen allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag: es ist also ein Körper mit Acetylenbindung darin enthalten. Die grosse Verschiedenheit der Destillate deutet an, dass durch die Hitze wohl sekundäre Produkte entstanden sind, ein Schluss auf die ursprüngliche Substanz daher verfehlt wäre.

Nach langem vergeblichen Mühen gelang es ein Reaktionsprodukt von Phenylhydrazin und Bixin dazustellen.

(Über einige Versuche, dies in Chloroformlösung oder in Eisessig zu erreichen, siehe Anhang.)

Bixin löst sich in Phenylhydrazin besonders beim Erwärmen ziemlich leicht. Die Farbe der Lösung ist rot. Kocht man die Lösung, so entwickeln sich reichlich ammoniakalische Dämpfe, die Farbe der Lösung wird gelb, und endlich bleibt die Farbe ein blasses Gelb. Die Lösung wurde mit Alkohol gemischt, und dann durch allmählichen Wasserzusatz gefällt. Zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin wurde mit Salzsäure versetzt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag wurde nochmals in Phenylhydrazin gelöst

und damit gekocht, um sicher alles in eine gleichmässige Verbindung zu verwandeln. Wieder mit Alkohol gelöst, wurde mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure gefällt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird noch zweimal in Alkohol gelöst und mit salzsäure-haltigem Wasser gefällt, und alsdann auf Chlorreaktion ausgewaschen, dann in gelinder Wärme und im Exsiccator zur Gewichtskonstanz (annähernd) gebracht. Hierbei hat man vorsichtig zu verfahren, da beim Erwärmen der Beginn einer Zersetzung sich durch Entwickelung eines eigentümlichen Geruches kundgiebt. —

Die so erhaltene Verbindung ist schwach gelblich-braun, besitzt aromatischen Geruch, löst sich in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. Ein genauer Schmelzpunkt ist nicht zu erhalten, da Zersetzung schon frühe eintritt. Die Verbrennung ergab als Mittel aus verschiedenen Darstellungen der Substanz:

C 79,69 % H 6,94 %.

Stickstoff, ebenfalls öfter bestimmt, wurde im Mittel 9,16 % gefunden. Ganz genaue Konstanz der Zahlen ist bei der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung nicht zu erhalten. Die Formel wird später besprochen werden.

Nachdem durch Bestimmung der Methoxylgruppe und Darstellung der Phenylhydrazin-Verbindung drei Sauerstoff-Atome von den fünf in der Formel $C_{28} H_{34} O_5$ angenommenen bestimmt waren, erhielt ich zum Schluss und wider Erwarten noch Krystalle der Kalium-Verbindung des Bixins.

(Der scheinbare Widerspruch im Auffinden einer zu grossen Anzahl von Sauerstoffatomen soll nachher erklärt werden.)

Die Darstellung der verschiedenen Bixin-Alkali-Verbindungen gelang mir nach den von Etti gegebenen Vorschriften in keinem Falle, obgleich ich gerade diese Versuche beinahe unzählige Male genau nach Vorschrift und mit mehr oder minder grossen Abänderungen wiederholte. Die ersten Krystalle erhielt ich überhaupt nur zufällig und scheint die Krystallbildung der Salze von vielen mir zum Teil noch unbekannten Zufälligkeiten in der Zusammensetzung der Lösung, Konzentration etc. abhängig zu sein.

Der Vollständigkeit halber gebe ich zuerst Ettis Methode. Er sagt: Im Bixin können sowohl ein, als zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom eines einwertigen Elementes, z. B. Natrium, ersetzt werden. Die zwei Atome Natrium enthaltende Verbindung wurde dargestellt, indem 20 g Bixin mit 600 cc zwölfprozentigem Weingeist und 10 g Natriumkarbonat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden, wobei allerdings ein Teil des Bixins in den amorphen Zustand übergeführt wird. Nach längerem Stehen in der Kälte findet man in dem Filtrate eine zunächst harzige Ausscheidung des Natronsalzes, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine zu einem dunkel kupferroten Pulver zerreibliche Masse darstellt.

Wie schon oben bemerkt, stellte ich das Kaliumbixinat dar; ich

zog diese Verbindung der Natrium-Verbindung vor, da das Atomgewicht des Kalium grösser ist, also bei seinem Eintritt in das Bixin-Molekül eine grössere Änderung in der Zusammensetzung bewirkt. — Reines krystallisiertes Bixin wurde in verdünntem Alkohol (etwa zwölfprozentigem, wie Etti vorschreibt) unter Zusatz von ebensoviel Kaliumhydroxyd, als zur Lösung nötig war, gelöst.

Manchmal bildeten sich sehr bald Krystalle, ein anderes Mal erst nach wochenlangem Stehen in einem teilweise zugedeckten Becherglase. Die gebildeten Krystalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und möglichst rasch zur annähernden Gewichtskonstanz gebracht. Hier besteht nun eine Schwierigkeit: erstens werden die Krystalle von Wasser, namentlich bei Anwesenheit von einem nur schwer zu vermeidenden Überschuss von Kaliumhydroxyd gelöst; werden die Krystalle gar nicht gewaschen, so sind sie natürlich unrein; wäscht man zu lange, so bleibt nichts übrig. Ich habe versucht die überschüssige anhaftende Mutterlauge durch Kochsalzlösung zu verdrängen und dann mit Wasser zu waschen, denn in reinem Wasser sind die Krystalle weniger löslich; doch werden die Krystalle bei diesem Verfahren leicht zerstört und man erhält dann eine schmierige Masse. Etti schweigt über diesen Punkt, berichtet dagegen über eine zweite Schwierigkeit, die ich auch bemerkt habe, nämlich die, dass beim Trocknen (über Schwefelsäure in der Kälte sogar) die Verbindung an Gewicht abnimmt, bis die Feuchtigkeit entfernt ist. Ist aber die Substanz trocken, so wird ihre Farbe heller rot und das Gewicht nimmt zu. Genaue Gewichtskonstanz ist also nicht erreichbar, man muss das Salz eben in dem Moment zur Analyse zu bringen suchen, in welchem der Beginn der Gewichtszunahme anzeigt, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist. Etti sagt nichts über die Vermeidung dieser Fehlerquellen. In den Salzen sind zwei Moleküle Krystallwasser zu berechnen. Für $C_{28} H_{32} K_2 O_5 + 2 H_2 O$ wurde berechnet: C 59,78 %; H 6,40 %; gefunden habe ich C 58,77 %; H 6,50 %. Die Übereinstimmung ist unter den obenangedeuteten Schwierigkeiten wohl als genügend zu betrachten, umsomehr, da es sich nur um eine Wiederholung früherer Versuche handelte.

Aus den Lösungen der Salze fällt eingeleitetes Kohlendioxyd nach einiger Zeit amorphes Bixin aus; ebenso werden die Lösungen durch Salzsäure amorph gefällt. Setzt man dagegen einem mikroskopischen Präparat z. B. einen Tropfen verdünnter Säure zu, so gehen die durchsichtigen Krystalle der Bixinkalium-Verbindung in die dunklen undurchsichtigen Krystalle des freien Bixins über.

Mit Salpetersäure giebt das Bixin nicht, wie Etti anführt, Oxalsäure, sondern eine Verbindung, welche stickstoffhaltig ist. Um sie zu erhalten, wurde Bixin mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade, unter gelegentlichem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zur Beschleunigung der Reaktion, bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Wasser fällt einen flockigen gelben Niederschlag. Dieser mit Wasser ausgewaschen und getrocknet enthält 50,91 % C. und 5,024 % H. Eine Stickstoffbestimmung ergab 4,025 %. Hieraus

lässt sich eine Formel berechnen, etwa wie folgt: $C_{19}\,H_{22}\,O_{11}\,N$, (vielleicht $C_{19}\,H_{22}\,(NO_2)\,O_9$).

Die Zersetzung des Bixins durch überhitzten Wasserdampf.

Da, wie oben beschrieben, das Molekül des Bixins sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Hitze und Kalk in ein unentwirrbares Gemenge zersplitterte, so war es nicht ausgeschlossen, dass bei minder heftiger Einwirkung vielleicht eher bestimmbare Verbindungen entstehen würden. Für diesen Versuch wurde der Orlean in einer Retorte im Oelbad auf 150—160° erhitzt und gleichzeitig überhitzter Wasserdampf übergeleitet. Nach einiger Zeit begann im gut gekühlten Kühlrohr ein weissliches Destillat sich anzusetzen. Allmählich schieden sich auch in der vorgelegten Florentiner-Flasche feine Öltröpfchen über dem kondensierten Wasser aus. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis nichts mehr oder höchstens noch Spuren übergingen: dies erforderte für jede Portion $1^1/_2$ Arbeitstag. Für jede Destillation wurde die Retorte mit 250 g trockenen Orleans beschickt, so dass die 8—9 kg (= 32—36 kg feuchten Orleans), die verarbeitet wurden, im ganzen c. 10 Wochen allein zur Bereitung des Roh-Destillates in Anspruch nahmen. Der Rückstand in der Retorte hatte seine rote Farbe ganz verloren, und es waren aus ihm bei richtig geleitetem Versuch nur Spuren oder gar kein Farbstoff mehr auszuziehen. Der Rückstand schien nur aus Pflanzenfasern zu bestehen.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Rohdestillats betrug ca. 10—12 g, es war von dunkler grünlicher Färbung, welche daher rührte, dass beim wochenlangen Durchleiten des zu überhitzenden Wasserdampfes durch eine stark erhitzte Kupferschlange, allmählich Spuren von Kupfer in das Destillat gelangten. Dieses Kupfer löste sich zum Teil. Um das gelöste Kupfer und mitgerissene feste Partikeln zu entfernen, wurde das Destillat mit Chloroform aufgenommen, filtriert und im Scheidetrichter wiederholt mit schwach salzsaurem Wasser geschüttelt. Die grünliche Lösung verlor hierbei die Färbung; zur Entfernung der Säure wurde mit Wasser ausgewaschen. Das Chloroform wurde bei niederer Temperatur abdestilliert und gewöhnlicher Wasserdampf über den Rückstand geleitet. Hierbei ging ein aromatisch riechendes Öl über, das nicht erstarren wollte. Destillierte bei 100° nur noch ungetrübtes Wasser über, so wurde überhitzter Wasserdampf eingeleitet. Dieses Destillat erstarrte zu einer Masse, die krystallinische Partieen zeigte.

Um im zuletzt übergegangenen Destillat eine Trennung in chemische Individuen zu erzielen, wurde das Produkt mit sechsprozentiger Natronlauge kräftig gemischt, schwach erwärmt und dann durch Stehenlassen in zwei Schichten getrennt. Danach zu schliessen bestand das Destillat hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen oder sonstigen gegen Laugen indifferenten Verbindungen. Kohlensäure schied aus der Lauge nichts ab, also waren keine Phenole darin gelöst; Salzsäure bewirkte eine

Trübung, so dass man gelöste organische Säuren i. e. ihre Salze darin vermuten konnte.

Mittelst dieser Behandlungsweise konnte nur wenig ausgeschieden werden. Da es nun schien, als ob der flüchtigere Teil des Destillates auch im festen Anteile anwesend sei und das Krystallisieren hindere, so wurde versucht durch Abpressen auf Thonplatten das Öl zu entfernen. Dies gelang auch und es blieb nach wiederholtem Abpressen eine weisse Masse zurück, die aus Alkohol sich in warzigen federigen Krystallgruppen abschied. Verbrennungen gaben folgendes Resultat: C 74,78 %, H 12,11 % und daraus O 13,11 %. Diese Zahlen stimmen annähernd auf eine Säure der Fettsäure-Reihe. Der Schmelzpunkt lag etwa bei 55°. Ein Vergleich mit einem bekannten Körper (— technisches Stearin —) zeigte, dass das unbekannte Material bei der Seifenbildung sich ebenso verhielt wie das Stearin. Margarinsäure schmilzt bei 55°, aber nach den Angaben der Handbücher wird sie überhaupt nicht in der Natur vorkommend gefunden. Der Körper, welcher in älteren Büchern mit dem Namen Margarinsäure bezeichnet wurde, ist als Gemisch der Säuren C16 und C18 bestimmt worden. Die Erkennung des Körpers als eine hochmolekulare Fettsäure deutete auch den Weg an zur Reinigung: mit Kalihydrat wurde fettsaures Kalium gebildet, die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure die Seife zersetzt. Nach gehörigem Auswaschen der abfiltrierten Säure wurde sie in Alkohol gelöst und umkrystallisiert. Dieses ganze Verfahren wurde des öfteren wiederholt.

Das schliesslich erzielte Produkt war weiss mit kaum merklich gelbem Anflug, besass den Schmelzpunkt 58,5° und gab bei der Verbrennung 74,95 % Kohlenstoff und 12,43 % Wasserstoff. Palmitinsäure enthält 75,00 % C und 12,50 % H. Unter dem Mikroskop zeigten die Krystalle, wie sie aus Alkohol erhalten wurden und nach dem Schmelzen, genau das charakteristische Aussehen der Abbildungen und der reinen Palmitinsäure, welche zum Vergleich beigezogen wurde. Die unbekannte Substanz ist also Palmitinsäure, deren Schmelzpunkt durch eine nicht entfernbare geringe Verunreinigung unter den der reinen Säure heruntergedrückt wird. Durch krystallographische Messungen lässt sich der Identitätsbeweis leider nicht verstärken, da die Krystalle der Palmitinsäure nur mikroskopisch klein sind. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb keine Angaben über Messungen in der einschlägigen Litteratur zu finden waren.

Obgleich nun bei dem eben beschriebenen Destillationsverfahren der in der Retorte befindliche Orlean seine rote Farbe ganz verloren hatte und die Palmitin-Säure also sehr wahrscheinlich aus dem Farbstoff des Orlean entstanden war, so wäre doch der Einwand berechtigt, dass die Palmitinsäure in einem anderen Bestandteil ihren Ursprung haben könnte. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde die Zersetzung durch überhitzten Wasserdampf auch mit ganz reinem Bixin vorgenommen und auch hier wurde in dem Destillat Palmitinsäure nachgewiesen. Im Retortenrückstand konnte die Anwesenheit von

nicht übergangener Palmitinsäure durch Ausziehen mit Alkohol u. s. w. konstatiert werden.

Etti macht am Schluss seiner Arbeit (l. c.) darauf aufmerksam, dass der Orleanfarbstoff in der Praxis als sehr wenig luft- und lichtbeständig angehen werde. Hierzu führt er einen Versuch an, welcher diese Ansicht bestätigt: „Eine kleine Probe einer Bixinnatriumlösung, mehrere Monate hindurch möglichst dem direkten Sonnenlichte und dem Zutritt der Luft ausgesetzt, war fast ganz farblos geworden". Da Etti keine Analyse des farblosen Körpers anführt, so wiederholte ich den Versuch und liess, etwa 4 Monate lang und zwar während des Sommers, eine Bixinsalz-Lösung, unter zeitweiliger Erneuerung der verdampften Flüssigkeit, dem Licht und der Luft ausgesetzt stehen. Leider war ich nicht so glücklich eine „fast ganz farblose" Substanz zu erhalten. Diese war vielmehr noch stark rot geblieben, war aber von gelatinöser Konsistenz. Da eine Trennung in verschiedene Bestandteile nicht gelingen wollte, so stellte ich das Gemenge einstweilen beiseite. Als ich dann später bei dem oben beschriebenen Zersetzungsverfahren Palmitinsäure fand, so drängte sich mir die Vermutung auf, dass die gallertige Beschaffenheit vielleicht von der Bildung eines Seifenleimes herrühre. Mit Wasser geschüttelt trat kräftige Schaumbildung ein. Wurde die wässrig-alkoholische Lösung mit Salzsäure gefüllt, so fiel mit der Palmitinsäure auch der noch vorhandene Farbstoff aus. Um diesen zu entfernen, wurde längere Zeit mit Tierkohle auf dem Wasserbade erwärmt, eingetrocknet und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung schied (Salzsäure und) Wasser weisse Flocken aus, die durch ihre Eigenschaften als Palmitinsäure bestimmt wurden.

Der mit gewöhnlichem Wasserdampf flüchtige ölige Bestandteil des Rohdestillates wurde mit Kalilauge behandelt, um etwa darin enthaltene Palmitinsäure in ein Salz zu verwandeln. Hierauf wurde das Öl mit Chloroform aufgenommen und das Lösungsmittel der spontanen Verdampfung überlassen. Die letzten Spuren wurden durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt. Der sehr kleine Rückstand war ein dickes Öl von angenehm aromatischem Geruch.

Die Verbrennung ergab 82,47 % C, 11,06 % H und daraus 6,47 % O. Nach längerem Stehen im Exsiccator war das Öl dickflüssiger geworden und eine Verbrennung (C 78,52; H 10,33; O 11,15 in Proz.) zeigte, dass Oxydation eingetreten war. Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht.

Etti giebt an, dass Fehlingsche Lösung durch Bixin schon in der Kälte reduziert werde. Wie schon Greshoff gefunden hat, ist dies nicht der Fall.

Besprechung der Litteratur und der vorliegenden Untersuchung.

Hauptsächlich ist hierbei auf die Ettische Arbeit näher einzugehen. Etti beruft sich bei der Nomenklatur des roten krystal-

linischen Farbstoffes im Orlean auf Preisser, der mit „Bixin“ einen roten amorphen Farbstoff bezeichnet habe. Ganz richtig ist dies nicht, denn Preisser heisst den roten Farbstoff „Bixëin“, und ein weisses Reduktionsprodukt daraus, das ausser ihm bis jetzt niemand darstellen konnte, „Bixin“. Preisser giebt überhaupt den Verbindungen, welche jetzt Leuko-Körper genannt werden, die Endung — in, und die Endung — ëin den Farbstoffen. Doch der Name hat sich so eingebürgert in der Litteratur, dass unter „Bixin“ immer der rote krystallinische Farbstoff des Orlean verstanden wird.

Früheren Beobachtern zufolge soll der Orlean auch einen gelben Farbstoff, das „Orellin“, enthalten. Etti sagt hierüber nichts. Trotz Greshoffs Beobachtung, dass die gelbe Farbe von einem Gemenge von Bixin, Harz und Pflanzenschleim herrühre, wird das Orellin noch in den meisten Lehrbüchern als Bestandteil des Orlean aufgeführt. Ich habe gefunden, dass verdünnte Lösungen des reinsten Bixins orangegelbe Farbe besitzen und bei grosser Verdünnung rein gelb sind. Das Lösungsmittel scheint hierbei auch von einigem Einfluss zu sein. Besonders Ligroin löst das Bixin mit ziemlich rein gelber Farbe. Einen sonstigen gelben Farbstoff vermochte ich nicht zu entdecken; als Bestandteil des Orlean sollte er mithin aus den Lehrbüchern verschwinden.

Durch das gleichzeitige Vorhandensein einer Phenylhydrazin-Verbindung sowie der Alkaliverbindung des Bixins ist scheinbar mehr Sauerstoff im Molekül gefunden worden, als der Formel $C_{28}H_{34}O_5$ entspricht. Denn giebt man der Di-Kalium-Verbindung die Formel $C_{28}H_{32}O\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}$ unter Annahme von 2 Carboxylgruppen und berücksichtigt man weiter, dass ein Sauerstoff-Atom in einer Methoxylgruppe nachgewiesen wurde, so wären die 5 Sauerstoffatome im Bixin-Molekül entsprechend folgender Formel $C_{25}H_{29}—\begin{matrix}COOH\\COOH\\OCH_3\end{matrix}$ in Gruppen festgelegt, welche im allgemeinen nicht mit Phenylhydrazin reagieren. Da nun aber dennoch, wie oben beschrieben, eine Phenylhydrazinverbindung sich darstellen lässt, so müssten entweder noch weitere O-Atome im Molekül sein, welche befähigt sind, mit Phenylhydrazin zu reagieren, oder die Gruppierung der O-Atome entspricht nicht den eben angegebenen Formeln. Dieser Widerspruch lässt sich aber erklären oder heben, wenn man im Bixin eine Gruppierung annimmt, analog der des Formyldiäthylketons $\begin{matrix}C_2H_5—C=O\\|\\CH_3—CH—C\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown H\end{matrix}\end{matrix}$ wobei es natürlich im vorliegenden Falle des Bixins nur auf die Gruppe $\begin{matrix}—C=O\\|\\—CH—C\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown H\end{matrix}\end{matrix}$ ankommt.

Nach Claisen und Meyerowitz (Ber. 22, 3273) wird das Formyldiäthylketon in Alkali-Carbonaten ohne Zersetzung zu beständigen Salzen gelöst und giebt mit Phenylhydrazin Verbindungen, welche durch Reduktion entstehen. Im Bixin kommt obige Gruppierung zweimal vor, da erstens Mono- und Di-Alkaliverbindungen sich darstellen lassen und zweitens das Bixin sich mit 2 Molekülen Phenylhydrazin verbindet unter Austritt von $4\,H_2O$, welches unter dem reduzierenden Einfluss des Phenylhydrazins sich gebildet hat. Der so entstehenden Verbindung $C_{28}\,H_{32}\,O\,(N-NHC_6\,H_5)_2$ entspricht C 80,53 H 7,38 N 9,39 in %. Gefunden wurde C 79,69 H 6,94 N 9,16. Da das Produkt sich beim Trocknen (siehe früher) allmählich zersetzt, so kann vollständige Übereinstimmung der Resultate mit der Berechnung nicht erwartet werden. — Nimmt man eine andere Formal an, z. B. $C_{28}\,H_{34}\,O_3\,(N-NHC_6\,H_5)_2$, so enthält diese C 76,9 H 7,30 N 8,89 in %; hierbei wäre also gar keine Übereinstimmung.

Eben auf Grund ihres säureartigen Charakters giebt man aber jetzt dem Formyldiäthylketon und analogen Verbindungen (z. B. Benzoylacetaldehyd $C_6\,H_5\,CO.CH_2\,C\langle{O \atop H}$ nicht mehr die eben angeschriebene Formel eines β-Ketoaldehyds, sondern fasst sie als Oxymethylenketone auf mit der Gruppe $-CO-CH=CHOH$. (Also dem Formyldiäthylketon käme die Formel $\begin{matrix} C_2\,H_5-C=O \\ | \\ CH_3-C=C\langle{H \atop OH} \end{matrix}$ zu, dem Benzoylaldehyd die Formel $C_6\,H_5\,CO.CH:CHOH$, d. h. ein Oxymethylenacetophenon). Nach Claisen (B. 26, 2729) übt die Gruppe $X_2\,C=$ auf eine mit ihr durch 1 C-Atom verbundene Hydroxylgruppe einen annähernd so stark acidifizierenden Einfluss aus wie der doppelt gebundene Sauerstoff:

$O=CH.OH.$	$X_2C=CHOH.$
Ameisensäure	Oxymethylenverbindungen.

So gebaute Verbindungen sollen bezüglich ihrer Acidität nach Claisen von den eigentlichen Carbonsäuren nicht weit entfernt sein, nach einer in der neuesten Auflage von Richter-Anschütz verwerteten Privatmitteilung Claisens sogar den Monocarbonsäuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) an Acidität gleichkommen, bezw. einzelne derselben übertreffen.

Dass Körper, welche kein Carboxyl enthalten, trotzdem wie Säuren fungieren können, vermöge der eben beschriebenen Struktur, diese Thatsache würde die Eigenschaften des Bixins sehr wohl erklären in einer Hinsicht wenigstens. In einer anderen dagegen ist es mir nicht gelungen die Thatsachen mit obiger Formulierung völlig in Einklang zu bringen: auf keine Weise konnte ich nämlich alkoholische

Hydroxylgruppen nachweisen! Man kann nun entweder die Oxymethylenformulierung zu Grunde legen und annehmen die Hydroxylgruppen entziehen sich durch besondere Strukturverhältnisse im Bixin-Molekül dem Nachweis, oder man kann auf die ursprüngliche Strukturformel eines β-Ketoaldehyds zurückgreifend annehmen, die Nachbarschaft der Ketogruppe wirke acidifizierend auf die Aldehydgruppe. Diese Annahme erklärt natürlich, warum Hydroxylgruppen nicht nachzuweisen waren; ob aber der Säurecharakter durch die Annahme genügend motiviert ist, wäre nur schwierig festzustellen. — Sehr wohl möglich ist es auch, dass das Bixin sowohl im Sinne der β-Ketoaldehydformel $\left(= C\,H - C\begin{smallmatrix} O \\ H \end{smallmatrix}\right)$ als auch unter Bindungswechsel im Sinne der Oxymethylen-Keton-Formel $\left(= C = C\begin{smallmatrix} H \\ O\,H \end{smallmatrix}\right)$ reagieren kann. Die Reaktionen nach der Oxymethylen-Keton-Formel wären in alkalischer Lösung zu erwarten, wie dies auch thatsächlich der Fall ist.

Solange obige Verhältnisse noch nicht klar gelegt sind, ist es auch unmöglich zu entscheiden, welcher Art die gebildete Phenylhydrazin-Verbindung ist, d. h. ob Pyrazol-Ringe oder Osazon- resp. Oson-ähnliche Körper entstehen.

Zusammenfassung.

Der Stand unserer Kenntnisse des Orleans wäre nach Vorliegendem etwa folgender:

Ein gelber Farbstoff (das sogenannte Orellin) ist im Orlean nicht vorhanden.

Die hierin beschriebene Methode zur Darstellung des reinen Farbstoffes ist bei verschiedenen Orleansorten gleich erfolgreich, während Ettis Verfahren häufig zu versagen scheint, d. h. nicht immer krystallisiertes Bixin liefert (nach meinen Versuchen überhaupt nicht).

Das „Bixin“ bildet glänzende Krystalle, die bei 189,0° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmelzen.

Die aus der Verbrennung (zuerst von Etti) berechnete Formel $C_{28}\,H_{34}\,O_5$ wird bestätigt durch Darstellung von Bixin-Alkali-Verbindungen, in welchen Bixin wie eine zweibasische Säure fungiert, denn Na oder K kann ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzen.

Nach der Zeisselschen Methode mit Jodwasserstoffsäure wurde die Anwesenheit einer Alkoxylgruppe festgestellt und diese nach dem Beckmannschen Verfahren mit Phenylisocyanat als Methoxylgruppe erkannt.

Hydroxylgruppen nachzuweisen wollte auf keine Weise gelingen. Weder die Oxydations- noch die Reduktionsversuche, so zahlreich und so verschieden sie auch angestellt wurden, liessen einen Schluss auf die Konstitution des Farbstoffes zu: es scheint immer eine tiefgehende Spaltung einzutreten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse der Kalk- und Zinkstaubdestillation. Etti erhielt allerdings bei letzterer: Metaxylol, Metaäthyltoluol und einen Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Formel $C_{14}H_{14}$. Die Möglichkeit aber, dass diese Verbindungen durch Polymerisation in der Hitze entstanden sein könnten, ist vielleicht nicht auszuschliessen, umsomehr da auch bei der Kalkstaubdestillation ein Gemenge von hoch- und niedersiedenden Körpern, darunter auch solche mit Acetylenbindung überging.

Auf eine pyrogene Synthese obiger Kohlenwasserstoffe deutet meiner Ansicht nach auch die Bildung der Palmitinsäure bei der Wasserdampfdestillation: denn wenn schon im Bixin das Metaxylol resp. Metaäthyltoluol als solche vorhanden sein sollten, so wäre es auffallend, dass aus ihnen Palmitinsäure entstehen sollte bei der immerhin nicht sehr hohen Temperatur der Wasserdampfdestillation. Ich glaube, dass eher anzunehmen ist, dass die in der Palmitinsäure enthaltene Kette von 16 Kohlenstoffatomen als solche im Molekül des Bixins existiert. Allerdings erleichtert diese Annahme die Erklärung des Farbstoffcharakters des Bixins nicht, im Gegenteil kompliziert sie die Verhältnisse.

Wie schon die meisten früheren Untersuchungen zu dem Schlusse führten, dass im Bixin eine harzartige Verbindung vorliege, so scheinen mir auch die Resultate vorstehender Arbeit zum gleichen Schluss zu führen.

Vorderhand lässt sich natürlich eine Konstitutionsformel für das Bixin noch nicht aufstellen. Die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ lässt sich soweit auflösen wie nachfolgende Formel es andeutet:

$$C_{27}H_{29}\begin{cases} OH \\ OH \\ OCH_3 \\ O \\ O \end{cases}$$

(vergl. die Einschränkung p. 31), darin ist in C_{27} eine Kette von C_{16} einthalten. Neben dieser aliphatischen Kette ist wohl ziemlich sicher eine aromatische Gruppe im Bixin enthalten, denn alle Farbstoffe, welche nur aus C, H und O bestehen, enthalten aromatische Gruppen. Zieht man Farbstoffe in Betracht, die auch andere Elemente, z. B. Schwefel oder Stickstoff, enthalten, so sind Murexid, Canarin und vielleicht Cachou de Laval anzuführen. Die letzten zwei sind noch nicht genau untersucht, das Murexid enthält, seiner Entstehung aus Harnsäure entsprechend, jedenfalls keine aromatische Gruppe und bei allen drei ist es der Stickstoff bezw. der Schwefel, der den Farbstoffcharakter verleiht. Es ist also keine Verbindung aus C, H und O bekannt, welche ausgesprochener Farbstoff ist und nicht aromatische Gruppen im Molekül enthält.

Anhang.

Bei der Zeisselschen Methode der Methoxylbestimmung wurden verschiedene Formen von Siedekölbchen probiert. Hierbei zeigte es sich, dass die Modifikation, welche Bamberger empfiehlt (M. 15,505), zwar allerdings die Einwirkung der heissen Jodwasserstoffsäure auf den Kork verhindert, aber auch infolge ihrer Konstruktion beinahe immer einen kleinen Teil unveränderten Körpers in der auf den Boden des Kölbchens führenden Röhre zurückhält. Der zurückgehaltene Teil entzieht sich der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und die Bestimmung fällt zu niedrig aus.

Bei der Benützung des Goochschen Tiegels fand ich, dass beim längeren Auswaschen, Spuren der aufgeschwemmten Asbestfasern durchgerissen wurden. Dies ist besonders der Fall, wenn der Asbest schon längere Zeit im Gebrauch ist. Legt man unten eine Scheibe Filtrierpapier ein, so ist eine Gewichtskonstanz wie bei Filtern im allgemeinen nicht leicht zu erreichen. Schneidet man aber eine passende Scheibe von dünnem Asbestpapier aus und glüht dieselbe einige Momente in der Flamme aus, so hält die Scheibe die Fasern zurück und wird das Gewicht ebenso schnell konstant beim Trocknen als wie der Asbest allein. Das Filtrieren wird allerdings etwas verlangsamt. Durch das Ausglühen wird der Asbest auch etwas poröser und das Filtrieren wieder etwas beschleunigt.

Bei der Beckmannschen Methode für den Nachweis von Methoxyl etc. soll der Äther beim Ausziehen des Reaktionsproduktes ungelösten Diphenylharnstoff zurücklassen. Dies ist nicht ganz richtig, denn der Diphenylharnstoff ist in Äther doch ziemlich löslich, wie dies auch im Beilstein angegeben ist. Bei Anwesenheit anderer Phenylharnstoffe scheint die Löslichkeit noch vermehrt zu sein, wie folgendes zeigt. Nach dem Abtreiben des Methylphenylurethans mittelst des Wasserdampfes blieb im Kolben eine Krystallmasse zurück. Aus dieser zog Äther eine Verbindung aus, die nach öfterem Umkrystallisieren bei 148° schmolz, also wohl Phenylharnstoff war. Krystallisierte man den Rückstand wiederholt aus Alkohol um, so liessen sich durch mechanisches Auslesen sowohl, als durch Regulierung der Flüssigkeitsmenge zwei Krystallsorten von ganz verschiedenem Schmelzpunkt trennen. Ein Teil schmolz bei 236° und war danach Diphenylharnstoff, ein anderer bei 136—137° schmelzend bestand aus Triphenylharnstoff. Das Auftreten von Triphenylharnstoff und Phenylharnstoff wird als Zersetzungsprodukt bei der Phenylisocyanatreaktion bisher, wie es scheint, nicht erwähnt, wohl aber von Diphenylharnstoff.

Bei einigen Versuchen, Natrium-Superoxyd als Oxydationsmittel zu verwenden, machte ich die unliebsame Entdeckung, dass die Oxydation in alkoholischer Lösung bei zu raschem Zusatz des Oxydationsmittels so heftig verlaufen kann, dass der Alkohol Feuer fängt und unter Umständen beinahe explosionsartig verspritzt wird. In wässeriger Lösung dagegen verläuft die Reaktion wohl unter Wärme-

entwickelung, doch ungefährlich. — Auf meine Veranlassung hin wurde das Natriumsuperoxyd auf seine Verwendbarkeit zur Keimfreimachung von Trinkwasser untersucht. Die Resultate sollen günstig sein; das entstehende Natronhydrat wird durch Citronen- oder Weinsäure abgestumpft.

Bei einem Versuche, die Einwirkung von Bixin in Chloroformlösung auf Phenylhydrazin zu studieren, bildeten sich beim Abkühlen des erwärmten Gemisches perlmutterglänzende Krystalle. Wurden diese abfiltriert, so bildeten sich nach längerem Stehen im klaren Filtrat neue Mengen dieser Krystalle; dies konnte scheinbar beliebig oft wiederholt werden, ohne dass Bixin hinzugefügt wurde. Die Krystalle konnten daher unmöglich die erhoffte Bixin-Phenylhydrazin-Verbindung sein. In der Litteratur waren keine Angaben über eine Reaktion zwischen Chloroform und Phenylhydrazin zu finden: überall wurde Phenylhydrazin als leicht löslich in Chloroform beschrieben. Eine Schmelzpunktsbestimmung der Krystalle stimmte mit dem Schmelzpunkte einer gleichzeitig erwärmten Probe von salzsaurem Phenylhydrazin vollkommen überein.

Auch ihre sonstigen Eigenschaften liessen die Krystalle dann als salzsaures Phenylhydrazin erkennen. Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass das Chloroform unter dem Einfluss von Licht und Luft zersetzt war und dabei etwas Salzsäure abgespalten hatte, welche sich mit dem Phenylhydrazin vereinigte. Versuche mit absolut reinem Chloroform, sowie mit ganz frischem aus Chloralhydrat dargestellten, beide ohne eine Spur saurer Reaktion, gaben mit verschiedenen Proben Phenylhydrazin immer das gleiche Resultat i. e. Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin. Ein gelindes Erwärmen begünstigt die Bildung, doch nach längerem Stehen geht sie auch von selbst vor sich. — Nachdem ich mich längere Zeit mit dem Gegenstand beschäftigt hatte, wurde ich auf eine Notiz aufmerksam gemacht, welche über die gleiche Sache berichtet und soeben in Bd. XXX pag. 2587 der Berliner Berichte erschienen war. Die Bearbeiter H. Brunner und H. Leins wollen das Studium der Reaktion weiterführen, also kann ich einstweilen nur die Bestätigung der Reaktion berichten. — Unterdessen haben Brunner und Biermann in den B. XXXI p. 1406 eine Fortsetzung obiger Arbeit veröffentlicht unter dem Titel „Einwirkung von halogen-substituierten aliphatischen Verbindungen auf Phenylhydrazin".

Vita.

Ich, Karl Georg Zwick, wurde geboren am 10. Juli 1868 in Covington, Kentucky, U. S. A., als Sohn des Apothekers G. A. Zwick und seiner Ehefrau Julie Zwick geb. Taxis. Meine Konfession ist die protestantische.

Nachdem ich während sieben Jahren das Kgl. Eberhard-Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart besucht hatte, bereitete ich mich auf den Apotheker-Beruf vor. Im Verlauf meiner Ausbildung erhielt ich nach 2-jährigem Studium an der Staats-Universität in Michigan nach bestandenem Examen das Diplom als „Pharmaceutical Chemist". Einige Zeit darauf machte ich das Staatsexamen als Apotheker im Staate Ohio und im Staate Kentucky. Im Wintersemester 1889/90 besuchte ich die Königl. technische Hochschule in Stuttgart. Während des Jahres 1890/91 war ich teils als Praktikant, teils als Assistent im chem. Laboratorium von Geh. Hofrat Prof. D. R. Fresenius (in Wiesbaden) thätig. Daselbst hörte ich auch verschiedene Vorlesungen. Von 1892—96 führte ich die von meinem Vater übernommene Apotheke in Covington, Ky.

Im Sommersemester 1896 bezog ich die Universität Würzburg und arbeitete (mit Ausnahme einer Unterbrechung im Sommersemester 1897) unter Herrn Prof. Dr. L. Medicus bis zum Frühjahr 1899. Während dieser Zeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Übungen der Herren Professoren Dr. L. Medicus, Dr. J. Beckenkamp, Dr. A. Hantzsch, Dr. von Heckel, Dr. W. C. Röntgen, Dr. J. Tafel, sowie der Herren Dozenten Dr. F. Reitzenstein, Dr. Spemann, und Dr. Dieudonné. Auch an dieser Stelle sage ich meinen verehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank.